

Substd. 2-thiobenzthiazole derivs. - selective herbicides esp. suitable for use in beet, cotton, soya and cereal crops

Publication number: DE4241658
Publication date: 1994-06-09
Inventor: GANZER MICHAEL DR (DE); DORFMEISTER GABRIELE DR (DE);
 FRANKE WILFRIED DR (DE); BOHNER JUERGEN DR (DE); REES
 RICHARD DR (DE)
Applicant: SCHERING AG (DE)
Classification:
 - **International:** A01N43/78; A01N43/82; A01N43/824; A01N43/90; C07D417/04;
 C07D471/04; C07D513/04; A01N43/72; A01N43/90; C07D417/00;
 C07D471/00; C07D513/00; (IPC1-7): C07D417/04; A01N43/78;
 A01N43/82; A01N43/90; C07D277/72; C07D277/74; C07D471/04;
 C07D498/04; C07D513/04; C07D277/70; C07D417/04; C07D221/00;
 C07D471/04; C07D209/00; C07D498/04; C07D221/00; C07D471/04;
 C07D285/00; C07D513/04; C07D207/444; C07D209/00; C07D209/48;
 C07D221/00; C07D231/56; C07D235/00; C07D249/00; C07D263/00;
 C07D271/10; C07D277/00
 - **European:** A01N43/78; A01N43/82; A01N43/90; C07D417/04; C07D471/04;
 C07D513/04
Application number: DE19924241658 19921204
Priority number(s): DE19924241658 19921204

[Report a data error here](#)

Abstract of DE4241658

Substd. 2-thiobenzthiazole derivs. of formula (I) are new: X = H, F or Cl; Y = H, 1-6C alkyl, 3-6C cycloalkyl, 2-6C alkenyl, 3-6C alkynyl (each of these last 4 gps opt. mono- or poly- substd. by halo), cyano(1-3C) alkyl, carboxy(1-3C)alkyl, aminocarboxy(1-3C) alkyl, (1-8C alkoxy)carbonyl(1-3C)alkyl, (1-6C cycloalkoxy) carbonyl(1-3C)alkyl, (1-4Calkyl) aminocarbonyl-(1-3C)alkyl, di(1-4C alkyl)aminocarbonyl(1-3C)alkyl, Ph or benzyl (these last 2 gps. each opt. mono- or poly- substd. with halogen, 1-4C alkyl, halo(1-4C)alkyl, 1-4C alkoxy, halo(1-4C)alkoxy, 1-4C alkylthio, halo(1-4C)alkylthio, CN and/or NO₂); U = O or S; n = 1-2; W = CH₂ or S; R₁ R₂ = H or Me. USE/ADVANTAGE - (I) are herbicides, effective against broad leaved weeds and grasses in various crops, esp. beet, cotton, soya and cereals. (I) are effective against dicotyledon weeds such as Cheriopodium, Convolvulus and monocotyledon weeds such as Echinochloa, Cyperus. (I) have superior biological activity compared to previously used benzofuran derivs.

~~~~~  
 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 41 658 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 41 658.2  
㉔ Anmeldetag: 4. 12. 92  
㉕ Offenlegungstag: 9. 6. 94

㉖ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 07 D 417/04**  
C 07 D 277/72  
C 07 D 277/74  
C 07 D 471/04  
C 07 D 498/04  
C 07 D 513/04  
A 01 N 43/78  
A 01 N 43/90  
A 01 N 43/82

DE 42 41 658 A 1

// (C07D 417/04,277:70)C07D 209:48,207:444,231:56,271:10 (C07D 471/04,221:00)C07D 235:00 (C07D 498/04,209:00)  
C07D 283:00, 221:00 (C07D 471/04,221:00)C07D 249:00 (C07D 513/04,285:00)C07D 209:00,277:00

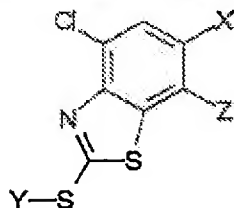
㉗ Anmelder:  
Schering AG, 13353 Berlin, DE

㉘ Erfinder:  
Ganzer, Michael, Dr., 1000 Berlin, DE; Dorfmeister,  
Gabriele, Dr., 1000 Berlin, DE; Franke, Wilfried, Dr.,  
1000 Berlin, DE; Bohner, Jürgen, Dr., 1000 Berlin, DE;  
Rees, Richard, Dr., 1000 Berlin, DE

㉙ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:  
DE 41 16 597 A1

㉚ Substituierte 2-Thiobenzthiazole, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als herbizide Mittel

㉛ Es werden substituierte 2-Thiobenzthiazole der Formel



wobei X, Y und Z die in der Beschreibung angegebenen  
Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung, Zwi-  
schenprodukte und die Verwendung als Mittel mit herbizider  
Wirkung beschrieben.

DE 42 41 658 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 023/519

18/51

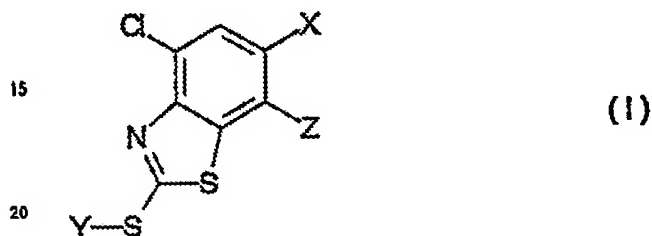
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue substituierte 2-Thiobenzthiazolderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Mittel mit herbizider Wirkung.

Es ist bereits bekannt, daß Benzofuranderivate herbizide Eigenschaften besitzen (EP 0 271 170). Häufig ist jedoch die Herbizidwirkung der bekannten Verbindungen nicht ausreichend, oder es treten Selektivitätsprobleme in wichtigen landwirtschaftlichen Kulturen auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von neuen Verbindungen, die diese Nachteile nicht aufweisen und in ihren biologischen Eigenschaften den bisher bekannten Verbindungen überlegen sind.

Es wurde nun gefunden, daß substituierte 2-Thiobenzthiazole der allgemeinen Formel I

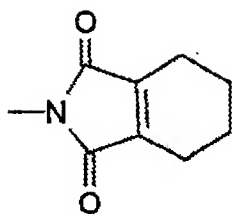
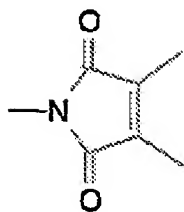
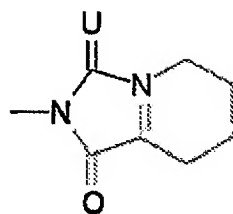
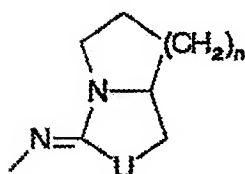
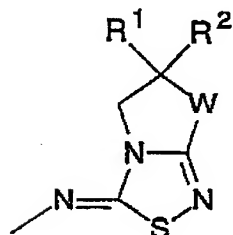
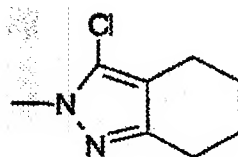
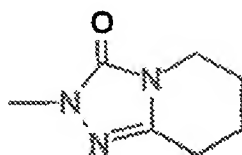
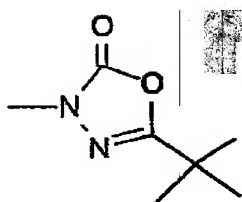


in der

X ein Wasserstoffatom, ein Fluoratom oder ein Chloratom,

Y Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>-6-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>1</sub>-6-Alkylrest, einen C<sub>3</sub>-6-Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3</sub>-6-Cycloalkylrest, einen C<sub>2</sub>-6-Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>2</sub>-6-Alkenylrest, einen C<sub>3</sub>-6-Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3</sub>-6-Alkynylrest, einen Cyano-C<sub>1</sub>-3-alkylrest, einen Carboxy-C<sub>1</sub>-3-alkylrest, einen Aminocarboxy-C<sub>1</sub>-3-alkylrest, einen (C<sub>1</sub>-6-Alkoxy)-carbonyl-C<sub>1</sub>-3-alkylrest, einen (C<sub>3</sub>-6-Cycloalkoxy)-carbonyl-C<sub>1</sub>-3-alkylrest, einen (C<sub>1</sub>-4-Alkyl)-aminocarbonyl-C<sub>1</sub>-3-alkylrest, einen Di-(C<sub>1</sub>-4-alkyl)-aminocarbonyl-C<sub>1</sub>-3-alkylrest, einen Phenylrest, einen Benzylrest oder einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C<sub>1</sub>-4-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-4-alkyl, C<sub>1</sub>-4-Alkoxy, Halogen-C<sub>1</sub>-4-alkoxy, C<sub>1</sub>-4-Alkylthio, Halogen-C<sub>1</sub>-4-alkylthio, Cyano oder Nitro substituierten Phenyl- oder Benzylrest,

Z eine der Gruppen Z<sub>1</sub> bis Z<sub>8</sub>

Z<sub>1</sub>Z<sub>2</sub>Z<sub>3</sub>Z<sub>4</sub>Z<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>Z<sub>7</sub>Z<sub>8</sub>

in der

U ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom,  
n 1 oder 2,

W eine Methylengruppe oder ein Schwefelatom und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

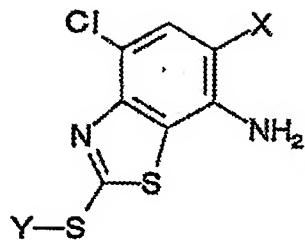
überraschenderweise eine hervorragende Verträglichkeit für Kulturpflanzen bei gleichzeitig interessanter Wirkung zeigen.

Die Bezeichnung "Halogen" umfaßt Fluor, Chlor, Brom und Jod.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I können gegebenenfalls in verschiedenen enantiomeren oder geometrischen Formen anfallen und sind ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

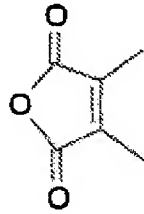
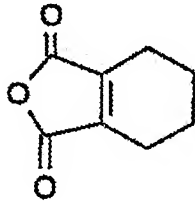
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich herstellen, indem man

A) falls Z für Z<sub>1</sub> oder Z<sub>2</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel II,



( )

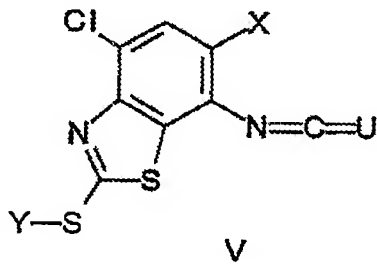
mit Verbindungen der Formeln III oder IV,



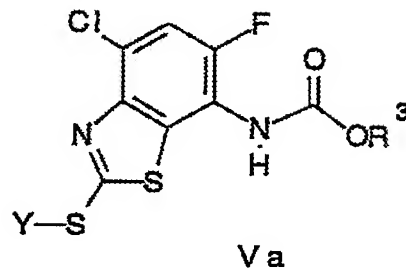
IV

umsetzt,

B) falls Z für Z<sub>3</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel V oder Va,

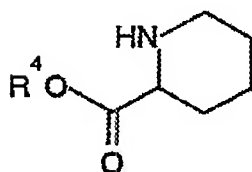


V



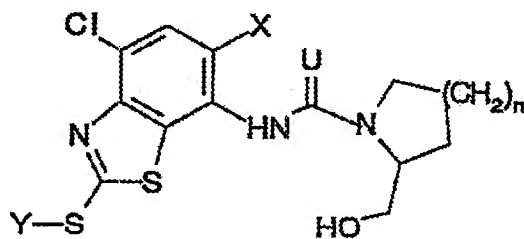
Va

in der R<sup>3</sup> für einen C<sub>1</sub>-4-Alkylrest oder den Phenylrest steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VI,



V

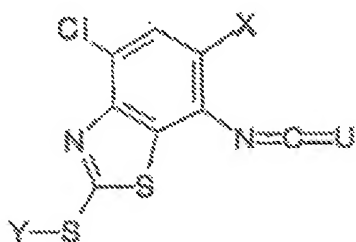
in der R<sup>4</sup> für ein Wasserstoffatom oder einen C<sub>1</sub>-4-Alkylrest steht, umsetzt, C) falls Z für Z<sub>4</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel VII,



VI

cyclisiert,

D) falls Z für Z<sub>5</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel V,



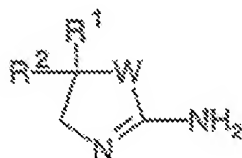
V

5

10

in der U für Schwefel steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VIII,

15

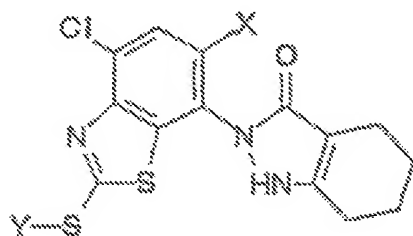


V

20

in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl und W eine Methylengruppe oder ein Schwefelatom bedeuten, umsetzt, und in Gegenwart eines Oxidationsmittels zum Thiazolring cyclisiert, E) falls Z für Z<sub>6</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel IX,

25



X

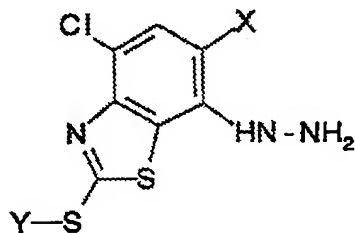
30

35

mit einem Phosphorhalogenid, Phosphoroxhalogenid, Phosgen, Thionylchlorid oder Oxalylchlorid umsetzt,

40

F) falls Z für Z<sub>7</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel X,



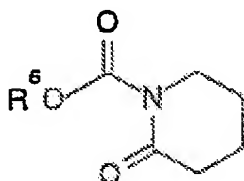
X

45

50

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XI,

55



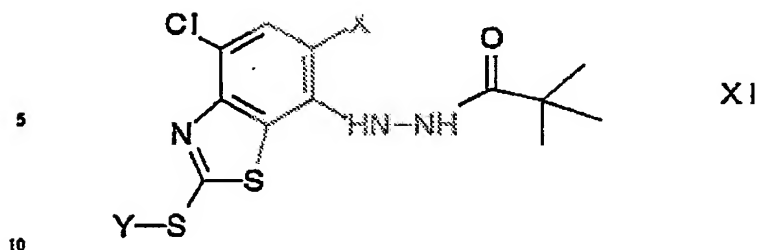
XI

60

in der R<sup>5</sup> für einen C<sub>1</sub>-4-Alkylrest steht, in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von Phosphorpentoxid umsetzt,

65

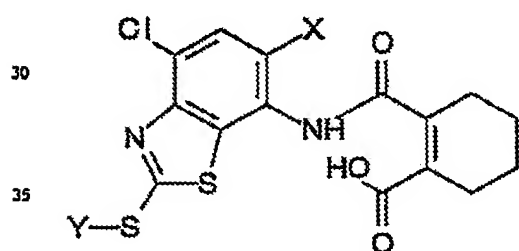
G) falls Z für Z<sub>8</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel XII,



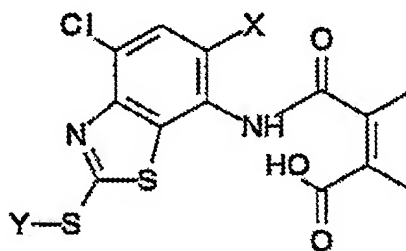
mit Phosgen, Thiophosgen oder einem seiner reaktiven funktionellen Derivate zur Reaktion bringt.

Die Verfahrensvariante A) wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man das Ausgangsmaterial der allgemeinen Formel II gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel mit Verbindungen der Formel III oder IV bei einer Temperatur zwischen 20 und 200°C umsetzt, wobei die Anhydride in einem Molverhältnis von 1 bis 3 Äquivalenten zu 1 Äquivalent Anilin der Formel II eingesetzt werden. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 24 Stunden.

Es ist zweckmäßig, die Reaktion in Gegenwart einer Säure, wie beispielsweise Essigsäure, durchzuführen, so daß die Essigsäure gleichzeitig als Lösungsmittel dient. Es ist aber auch möglich, die beiden Reaktionspartner unter Verwendung eines inerten Lösungsmittels, wie zum Beispiel Toluol, unter Zugabe katalytischer Mengen von Essigsäure und einer organischen Base am Wasserabscheider zu erhitzen. Weiterhin ist es möglich, die beiden Reaktionspartner unter Verwendung eines inerten Lösungsmittels, wie zum Beispiel Dichlormethan oder Dimethylsulfoxid, zur Reaktion zu bringen und die intermediär entstandenen Additionsprodukte der allgemeinen Formel XIII oder XIV



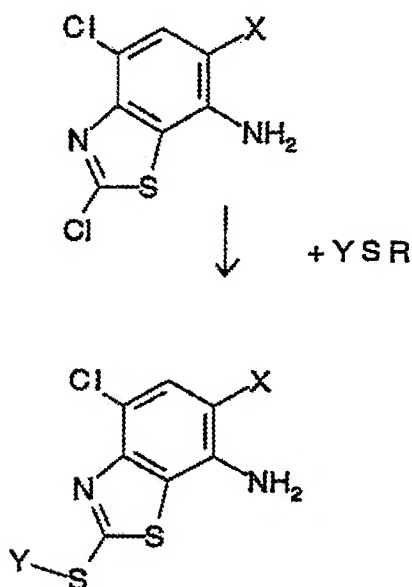
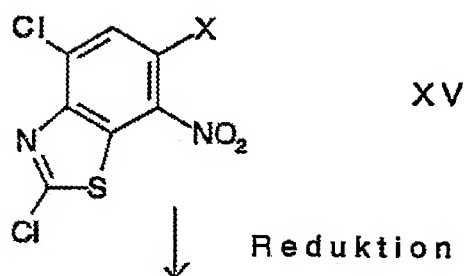
XIII



XIV

mit einem Säureanhydrid, wie zum Beispiel Essigsäureanhydrid, zu cyclisieren.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Aniline der allgemeinen Formel II sind neu und lassen sich aus den 2-Chlorbenzthiazolen der allgemeinen Formel XVI durch nucleophile Substitution mit Alkali- oder Erdalkalisalzen der Mercaptane der allgemeinen Formel XVII leicht erhalten. Die 2-Chlorbenzthiazole der allgemeinen Formel XVI sind zum Teil bekannt (Chem. Pharm. Bull. 27 (1), 1-11 (1979) (X = Wasserstoff) beziehungsweise neu (X = Fluor oder Chlor) und lassen sich gemäß folgendem Formelschema herstellen:

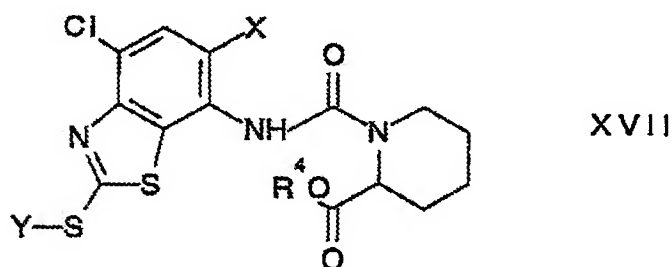


(R = H, Alkali- oder Erdalkalimetall).

Die Umsetzung gemäß der Verfahrensvariante B) wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man die Ausgangsmaterialien in einem organischen Lösungsmittel gegebenenfalls unter Zusatz katalytischer bis äquimolarer Mengen einer organischen Base, wie zum Beispiel Triethylamin oder Pyridin, über längere Zeit, wie zum Beispiel 0,5 bis 15 Stunden bei einer Temperatur von 20 °C bis zur Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels umsetzt.

Als Lösungsmittel eignen sich alle unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Toluol, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethanol und Methanol.

Gegebenenfalls können nicht-cyclische Zwischenprodukte der allgemeinen Formel XVIII,



in denen R<sup>4</sup> die in Formel VI genannten Bedeutungen hat, durch Zugabe einer Mineralsäure, wie zum Beispiel Salzsäure, oder Zugabe einer Base, wie zum Beispiel Natriummethanolat und gegebenenfalls weiteres Erhitzen bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels cyclisiert werden.

Die für die Umsetzung benötigten Isocyanate und Isothiocyanate der allgemeinen Formel V lassen sich nach den üblichen Verfahren aus den Anilinen der allgemeinen Formel II mit Phosgen bzw. Thiophosgen herstellen.

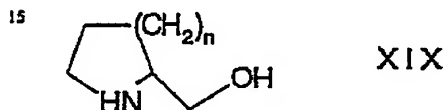


Die für die Umsetzung benötigten Carbamate der allgemeinen Formel Va lassen sich nach den üblichen Verfahren aus den Anilinen der allgemeinen Formel II und Chlorameisensäureestern herstellen.

Die Verfahrensvariante C) wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man die Harnstoffe der allgemeinen Formel VII, in der U für Sauerstoff steht, mit Thionylchlorid umsetzt, bzw. die Thioharnstoffe der allgemeinen Formel VII, in der U für Schwefel steht, mit einer starken Mineralsäure, wie zum Beispiel Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder auch Schwefelsäure, in einem Temperaturbereich von 0 bis 150°C cyclisiert. Die Reaktionszeit beträgt 0,5 bis 24 Stunden.

Gegebenenfalls kann auch unter Zugabe von organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dichlormethan, Chloroform, Methanol oder Ethanol, gearbeitet werden. Nach dem Neutralisieren, beispielsweise mit Natronlauge, wie üblich aufgearbeitet.

Die Harnstoffe bzw. Thioharnstoffe der allgemeinen Formel VII lassen sich durch Umsetzung der Isocyanate bzw. Isothiocyanate der allgemeinen Formel V, in der U für ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom steht, mit cyclischen Aminoalkoholen der allgemeinen Formel XIX,

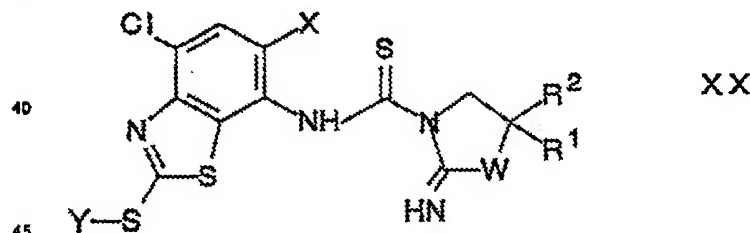


20 in der n für 1 oder 2 steht, herstellen. Die Reaktion erfolgt in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gegebenenfalls unter Zusatz katalytischer bis äquivalenter Mengen eines organischenamins, wie zum Beispiel Triethylamin oder Pyridin.

Als Lösungsmittel kommen Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Toluol, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Methylchlorid oder Chloroform, Ether, wie zum Beispiel Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran, Alkohole, wie zum Beispiel Methanol oder Ethanol, Ketone, wie zum Beispiel Aceton oder Butanon, Amide, wie zum Beispiel Dimethylformamid, oder auch Sulfoxide, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid in Frage.

Die Reaktionszeit beträgt 0,5 bis 15 Stunden. Die Reaktionstemperatur liegt in einem Bereich von 20°C bis zur Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels.

30 Die Umsetzung gemäß Verfahrensvariante D) erfolgt in einem inerten Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ether, Methylchlorid, Chloroform oder Ethylacetat, bei einer Temperatur von -50 bis +50°C durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel V, in der U für ein Schwefelatom steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VIII, in der R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten. Die Reaktionszeit beträgt 0,5 bis 10 Stunden. Die erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel XX,

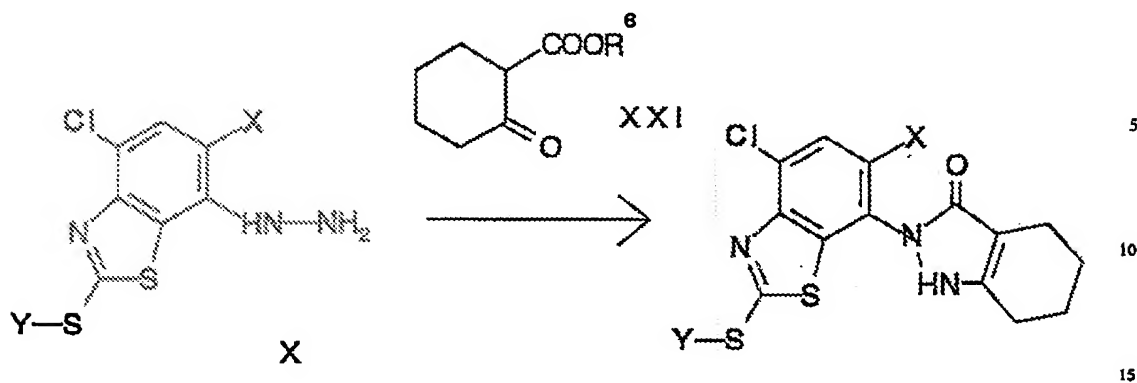


45 in der R<sup>2</sup> und R<sup>1</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, ist thermisch instabil und wird deshalb vorzugsweise ohne Isolierung weiter umgesetzt.

Die Ringbildung wird unter Verwendung eines Oxidationsmittels in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Als organische Lösungsmittel kommen inerte Lösungsmittel, wie zum Beispiel Methylchlorid, Chloroform, N,N-Dimethylformamid oder Ethylacetat in Frage. Die Kondensationsreaktion unter Ringbildung kann in Gegenwart von Säureakzeptoren, je nach Art des Oxidationsmittels, durchgeführt werden. Als Säureakzeptoren kommen organische Basen, wie Triethylamin, Pyridin, Dimethylanilin, anorganische Basen, wie Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat, in Frage. Als Oxidationsmittel werden beispielsweise Brom, Chlor oder Natriumhypochlorit eingesetzt.

Die Umsetzung gemäß Verfahrensvariante E) kann gegebenenfalls mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen Raumtemperatur und 180°C, bevorzugt aber bei der Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches. Geeignete Lösungsmittel sind solche wie Methylchlorid, Chloroform, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol und Xylol, die gegenüber den Reaktionspartnern inert sind.

60 Das für das Verfahren E) benötigte Ausgangsmaterial der allgemeinen Formel IX wird durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel X mit Verbindungen der allgemeinen Formel XXI, in der R<sup>6</sup> für einen C<sub>1</sub>-4-Alkylrest steht, nach folgendem Formelschema erhalten:



Die Reaktion wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel in einem Temperaturbereich von 80 bis 200°C innerhalb von 0,5 bis 20 Stunden durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen zum Beispiel Ethanol, Toluol, Xylol oder Essigsäure in Frage.

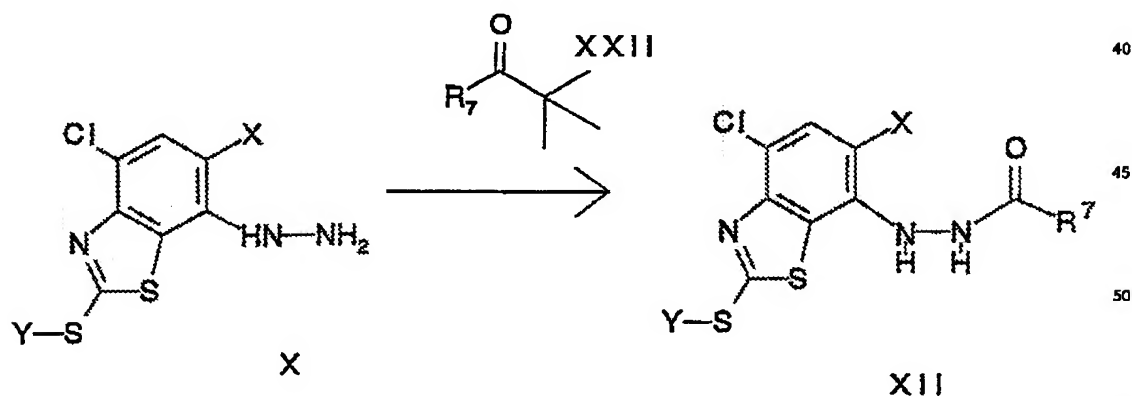
Die Verbindungen der allgemeinen Formel IX können in drei tautomeren Formen vorliegen. Aus Gründen der Einfachheit wird jedoch nur die oben angegebene Formel IX verwandt.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Hydrazine der allgemeinen Formel X werden nach den üblichen Verfahren aus Anilinen der allgemeinen Formel II in wäßrig-saurer Suspension bei einer Temperatur von -20 bis +10°C mit Natriumnitrit und anschließender Reaktion mit einem Reduktionsmittel, wie zum Beispiel Zinnchlorid, erhalten.

Die Verfahrensvariante F) wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formeln X und XI in Gegenwart von Phosphorpentoxid in einem geeigneten Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 20 und 150°C, vorzugsweise aber bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels, zur Reaktion bringt. Als Lösungsmittel kommen Halogenkohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Methylchlorid oder Chloroform oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Benzol, Xylol oder Dichlorbenzol, in Frage. Die Reaktionszeit beträgt 0,5 bis 15 Stunden.

Die Reaktion gemäß Verfahrensvariante G) erfolgt ohne oder unter Verwendung eines Lösungsmittels. Als geeignete Lösungsmittel seien beispielsweise genannt Dimethylsulfoxid, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid.

Man erhält die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel XII, indem man ein Hydrazin der allgemeinen Formel X mit einem Säurederivat der Formel XXII, in der R<sup>7</sup> für einen C<sub>1</sub>-4-Alkoxyrest oder ein Halogenatom steht, gemäß dem folgenden Formelschema umsetzt:



Die Verbindungen der allgemeinen Formeln II, V, Va und X sind neu und sind ebenfalls als Zwischenprodukte Gegenstand dieser Erfindung.

Die Ausgangsmaterialien sind, sofern die Herstellung nicht beschrieben ist, bekannt oder lassen sich analog zu an sich bekannten Verfahren herstellen.

Die Aufarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt in der üblichen Art und Weise. Eine Aufreinigung erfolgt durch Kristallisation oder Säulenchromatographie.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel farblose oder schwach gelb gefärbte kristalline oder zähflüssige Substanzen dar, die zum Teil gut löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Methylchlorid oder Chloroform, Ethern, wie zum Beispiel Diethylether oder Tetrahydrofuran, Alkoholen, wie zum Beispiel Methanol oder Ethanol, Ketonen, wie zum Beispiel Aceton oder Butanon, Aminen, wie zum Beispiel Dimethylformamid, oder Sulfoxiden, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid, sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eine gute herbizide Wirkung bei breitblättrigen Unkräutern

und Gräsern. Ein selektiver Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist in verschiedenen Kulturen möglich, zum Beispiel in Raps, Rüben, Sojabohnen, Baumwolle, Reis, Gerste, Weizen und anderen Getreidearten. Dabei sind einzelne Wirkstoffe als Selektivherbizide in Rüben, Baumwolle, Soja und Getreide besonders geeignet. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, wie zum Beispiel Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zum Beispiel bei den folgenden Pflanzengattungen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea und Chrysanthemum.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Elymus, Cyperus, Agropyron, Sagittaria, Monochoria, Fimbristylis, Eleocharis, Ischaemum und Apera.

Die Aufwandmengen schwanken je nach Anwendungsart im Vor- und Nachauflauf in Grenzen zwischen 0,001 bis 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden. Sofern eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums beabsichtigt ist, können auch andere Herbizide zugesetzt werden.

Beispielsweise eignen sich als herbizid wirksame Mischungspartner diejenigen Wirkstoffe, die in Weed Abstracts, Vol. 39, No. 1, 1990, unter dem Titel "List of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators in Weed Abstracts" aufgeführt sind.

Eine Förderung der Wirkintensität und der Wirkungsgeschwindigkeit kann zum Beispiel durch wirkungssteigernde Zusätze, wie organische Lösungsmittel, Netzmittel und Öle, erzielt werden. Solche Zusätze lassen daher gegebenenfalls eine Verringerung der Wirkstoffdosierung zu.

Zweckmäßig werden die gekennzeichneten Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Haft-, Netz-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfractionen und Pflanzenöle.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralien, zum Beispiel Bentonit, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyethylenalkylphenylether, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

Der Anteil des beziehungsweise der Wirkstoff(e)s in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 90 Gewichtsprozent Wirkstoff, etwa 90 bis 10 Gewichtsprozent flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von etwa 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Die Herstellung dieser Zubereitungen kann in an sich bekannter Art und Weise, zum Beispiel durch Mahl- oder Mischverfahren, durchgeführt werden. Gewünschtenfalls können Zubereitungen der Einzelkomponenten auch erst kurz vor ihrer Verwendung gemischt werden, wie es zum Beispiel im sogenannten Tankmixverfahren in der Praxis durchgeführt wird.

Zur Herstellung dieser verschiedenen Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt

#### 55 A) Spritzpulver

1,

20 Gewichtsprozent Wirkstoff

68 Gewichtsprozent Kaolin

10 Gewichtsprozent Calciumsalz der Ligninsulfonsäure

60 2 Gewichtsprozent Dialkyl-naphthalinsulfonat

2,

40 Gewichtsprozent Wirkstoff

25 Gewichtsprozent Kaolin

25 Gewichtsprozent kolloidale Kieselsäure

65 8 Gewichtsprozent Calciumsalz der Ligninsulfonsäure

2 Gewichtsprozent Natriumsalz des N-Methyl-N-oyleyl-taurins

B) Paste

45 Gewichtsprozent Wirkstoff

- 5 Gewichtsprozent Natriumaluminumsilikat  
 15 Gewichtsprozent Cetylpolyglycoether mit 8 Mol Ethylenoxid  
 2 Gewichtsprozent Spindelöl  
 10 Gewichtsprozent Polyethylenglycol  
 23 Gewichtsprozent Wasser  
 C) Emulsionskonzentrat  
 20 Gewichtsprozent Wirkstoff  
 75 Gewichtsprozent Isophoron  
 2 Gewichtsprozent ethoxyliertes Rizinusöl  
 3 Gewichtsprozent Calciumsalz der Dodecylphenylsulfonsäure.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen:

Beispiel 1.01 (Verfahren A)

N-(4-Chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol-7-yl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalimid

Eine Lösung von 12,3 g 7-Amino-4-chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol und 7,6 g 3,4,5,6-Tetrahydrophthal-säureanhydrid in 70 ml Eisessig werden 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reak-tionslösung eingeengt, auf 200 ml Eiswasser gegossen und 3 mal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kaliumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Magnesium-sulfat getrocknet und eingeengt. Man rührt aus Isopropylether aus.  
 Ausbeute: 11,9 g = 63% der Theorie  
 Fp.: 139–41 °C.

Analog dem oben beschriebenen Verfahren A werden die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt:

| Beispiel | X | Y                                                    | Z | Phys. Konst.                           |
|----------|---|------------------------------------------------------|---|----------------------------------------|
| 1.02     | F | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                      | 1 | Fp. 56-58 °C                           |
| 1.03     | F | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                        | 1 | Fp. 126-28 °C                          |
| 1.04     | F | CH <sub>2</sub> COOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    | 1 |                                        |
| 1.05     | F | t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                      | 1 | Fp. 145-47 °C                          |
|          | F | Ph                                                   | 1 | Fp. 222-25 °C                          |
|          | F | CH <sub>2</sub> COOH                                 | 1 | Fp. 218-220 °C                         |
|          | F | CH <sub>2</sub> Ph                                   | 1 | <sup>n</sup> D <sub>21,2</sub> 1.6338  |
|          | F | CH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     | 1 |                                        |
|          | F | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                        | 1 | <sup>n</sup> D <sub>21,8</sub> 1.62514 |
|          | F | CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>                   | 1 | Fp. 107-109 °C                         |
|          | F | CH <sub>2</sub> COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1 | <sup>n</sup> D <sub>22,1</sub> 1.5620  |
|          | F | H                                                    | 1 | Fp. 254-255 °C                         |
|          | F | CH <sub>3</sub>                                      | 2 | Fp. 131-33 °C                          |
| 1.15     | F | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                        | 2 | Fp. 109-11 °C                          |

|    | Beispiel | X  | Y                                                       | Z | Phys. Konst.                  |
|----|----------|----|---------------------------------------------------------|---|-------------------------------|
|    | 1.16     | F  | $\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_{13}$                 | 1 |                               |
| 5  | 1.17     | F  | $\text{CH}_2\text{COO}(\text{cycloC}_5\text{H}_9)$      | 1 |                               |
|    | 1.18     | F  | 4-Cl-Ph                                                 | 1 | Fp. 197-200 °C                |
| 10 | 1.19     | F  | 3-CF <sub>3</sub> Ph                                    | 1 | $n_{\text{D}}^{22.6}$ 1.6059  |
|    | 1.20     | F  | Ph                                                      | 2 | Fp. 163-65 °C                 |
| 15 | 1.21     | F  | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$            | 1 | zähes Öl                      |
|    | 1.22     | F  | $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$                    | 1 | $n_{\text{D}}^{23.5}$ 1.6124  |
| 20 | 1.23     | F  | $\text{CH}_2\text{CONH}_2$                              | 1 | Fp. 203-206 °C                |
|    | 1.24     | F  | $\text{CH}_2\text{CN}$                                  | 1 | Fp. 198-200 °C                |
|    | 1.25     | F  | $\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$                    | 1 |                               |
| 25 | 1.26     | F  | $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$                      | 1 | Fp. 92-94 °C                  |
|    | 1.27     | F  | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$                    | 1 |                               |
| 30 | 1.28     | F  | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$         | 1 |                               |
|    | 1.29     | F  | $\text{C}_2\text{F}_5$                                  | 1 |                               |
| 35 | 1.30     | F  | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | 1 | $n_{\text{D}}^{20.0}$ 1.5889  |
|    | 1.31     | F  | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | 2 |                               |
| 40 | 1.32     | F  | $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$                    | 2 |                               |
|    | 1.33     | F  | $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$                        | 1 | Fp. 68-70 °C                  |
| 45 | 1.34     | F  | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$         | 1 | $n_{\text{D}}^{22.4}$ 1.56084 |
|    | 1.35     | H  | $\text{C}_2\text{H}_5$                                  | 1 |                               |
|    | 1.36     | Cl | $\text{C}_2\text{H}_5$                                  | 1 |                               |
| 50 | 1.37     | Cl | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$            | 1 |                               |

## Herstellung des Ausgangsmaterials

## 55 2,4-Dichlor-6-fluor-7-nitrobenzthiazol

Man löst 23,7 g 2,4-Dichlor-6-fluorbenzthiazol in 100 ml konz. Schwefelsäure und kühlt die Lösung auf 0°C ab. Nun wird sehr langsam eine vorgekühlte Lösung aus 14 ml konz. Schwefelsäure und 14 ml 100%iger Salpetersäure zugetropft. Man läßt 3 Stunden ohne Kühlung rühren, gießt das Gemisch auf 500 ml Eiswasser, saugt die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet im Vakuum.  
 60 Ausbeute: 22,7 g = 79% der Theorie  
 Fp.: 110–112°C.

## 7-Amino-2,4-dichlor-6-fluorbenzthiazol

65 Man legt 40 ml 5%ige wäßrige Essigsäure vor und gibt 5 g Eisenpulver hinzu. Man erhitzt zum Rückfluß und tropft langsam eine Lösung von 5 g 2,4-Dichlor-6-fluor-7-nitrobenzthiazol in 40 ml Eisessig und 40 ml Essigsäureethylester zu. Es wird 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch über Kieselgur

abgesaugt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase mit Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet.

Ausbeute: 4,3 g = 97% der Theorie

Fp.: 173 °C.

5

#### 7-Amino-4-chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol

Man löst 14,2 g 7-Amino-2,4-dichlor-6-fluorbenzthiazol in 80 ml Acetonitril und gibt 5,0 g Natriumthiomethylat hinzu. Es wird 7 Stunden am Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Essigester aufgenommen. Man wäscht mit gesättigter Natriumchloridlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab.

10

Ausbeute: 12,3 g = 83% der Theorie

Fp.: 84–86 °C.

In analoger Weise werden auch die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel II hergestellt:

15

| X | Y                                                                 | Phys. Konst.                |
|---|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| F | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                     | Fp. 70-73 °C                |
| F | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | Fp. 82-84 °C                |
| F | i-C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>                                   |                             |
| F | CH <sub>2</sub> C≡CH                                              |                             |
| F | t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                   |                             |
| F | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                |                             |
| F | Ph                                                                | Fp. 150-52 °C               |
| F | H                                                                 | Fp. 280-282 °C              |
| F | CH=C=CH <sub>2</sub>                                              | Fp. 108-110 °C              |
| F | CH <sub>2</sub> CN                                                | Fp. 122-124 °C              |
| F | CH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n <sub>D</sub> 20,0 1.6178  |
| F | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Fp. 91-93 °C                |
| F | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>    | n <sub>D</sub> 23,7 1.55458 |

20

25

30

35

40

45

#### Beispiel 2.01 (Verfahren B)

50

#### N-(4-Chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol-7-yl)-perhydroimidazo[1,5-a]pyridin-1,3-dion

Man löst 3,3 g 4-Chlor-6-fluor-2-methylthio-7-phenoxy-carbonylaminobenzthiazol in 20 ml Tetrahydrofuran, gibt 1,4 g Kaliumcarbonat hinzu und tropft innerhalb von 20 Minuten 1,6 g Piperidin-2-carbonsäureethylester hinzu. Es wird 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man nimmt mit 50 ml Wasser auf und extrahiert 3 mal mit Essigester. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie gereinigt.

55

Ausbeute: 2,0 g = 59% der Theorie

Fp.: 168–169 °C.

60

#### Beispiel 2.02 (Verfahren B)

#### N-(4-Chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol-7-yl)-thioxoperhydroimidazo[1,5-a]pyridin-1-on

65

Man löst 3,3 g 4-Chlor-6-fluor-7-isothiocyanato-2-methylthiobenzthiazol in 10 ml Tetrahydrofuran und 20 ml n-Hexan und tropft bei 60 °C innerhalb von 20 Minuten 1,6 g Piperidin-2-carbonsäureethylester hinzu. Es wird 1,5 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit

Diisopropylether gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,0 g = 50% der Theorie

Fp.: 194–196 °C.

In analoger Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

|    | Beispiel | X | Y                                            | U | Phys. Konst. |
|----|----------|---|----------------------------------------------|---|--------------|
|    | 2.03     | F | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | O |              |
| 10 | 2.04     | F | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | S |              |
|    | 2.05     | F | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$         | O |              |
| 15 | 2.06     | F | $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$           | O |              |
|    |          | F | $\text{C}_2\text{H}_5$                       | O |              |
| 20 | 2.08     | F | $\text{C}_2\text{H}_5$                       | S |              |

#### Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel V bzw. Va

##### 25 4-Chlor-6-fluor-2-methylthio-7-phenoxy-carbonylaminobenzthiazol

Man löst 5,0 g 7-Amino-4-chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol in einem Gemisch aus 100 ml Wasser und 50 ml Dichlormethan und gibt 0,8 g Magnesiumoxid zu. Anschließend tropft man bei Raumtemperatur 3,8 g Chlorameisensäurephenylester zu und rührt 18 Stunden bei Raumtemperatur nach. Man trennt die Phasen, wäscht die organische Phase mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und zieht das Dichlormethan im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit Hexan ausgerührt.  
Ausbeute: 3,6 g = 40% der Theorie  
Fp.: 179–181 °C.

##### 35 4-Chlor-6-fluor-7-isothiocyanato-2-methylthiobenzthiazol

Man legt 5,7 g Thiophosgen in 100 ml Dichlormethan vor und gibt 4,0 g Kalziumcarbonat und 25 ml Wasser hinzu. Bei 5 °C wird nun eine Lösung von 10 g 7-Amino-4-chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol in 50 ml Dichlormethan zugetropft und anschließend 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt den ausgefallenen Feststoff ab, trennt die Phasen, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und engt ein. Der Rückstand wird aus Hexan/Diisopropylether ausgerührt.  
Ausbeute: 8,0 g = 68% der Theorie  
Fp.: 75–77 °C.

##### 45 Beispiel 3.01 (Verfahren C)

##### 4-Chlor-6-fluor-2-methylthio-7-(perhydropyrrolo[1,2-c]-thiazol-3-ylidenimino)-benzthiazol

1,9 g 4-chlor-6-fluor-7-(2-hydroxymethylpyrrolidinothiocarbonylamino)-2-methylthiobenzthiazol werden 12 Stunden bei Raumtemperatur in 100 ml mit gasförmiger Salzsäure gesättigtem Ethanol stengelassen und anschließend 4 Stunden auf 60 °C erwärmt. Das Ethanol wird abdestilliert, der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit Natriumhydrogencarbonat geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie gereinigt.  
Ausbeute: 0,49 g = 27% der Theorie.

##### 55 Beispiel 4.01 (Verfahren D)

##### 7-[(3Z)-6,6-Dimethyl-6,7-dihydro-3H,5H-pyrrolo[2,1-c][1,2,4]thiadiazol-3-ylidenamino]-4-chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol

Man suspendiert 3,7 g 2-Amino-4,4-dimethylpyrrolinhydrochlorid in 10 ml Dichlormethan. Hierzu wird bei 0 °C eine Lösung von 4,0 g 4-Chlor-6-fluor-7-isothiocyanato-2-methylthiobenzthiazol in 15 ml Dichlormethan getropft. Nun wird bei 5 °C eine Lösung von 0,7 g Natriumhydroxid in 13 ml Wasser zugetropft und 3 Stunden nachgeführt, wobei die Temperatur auf 20 °C ansteigt. Unter erneuter Kühlung auf –10 °C wird nun eine Lösung von 1,7 g Brom in 10 ml Dichlormethan langsam zugetropft und eine Stunde nachgeführt, wobei die Temperatur auf 10 °C ansteigt. Die Lösung wird mit Wasser und mit verdünnter Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird aus Diisopropylether umkristallisiert.  
Ausbeute: 2,3 g = 42% der Theorie

Fp.: 144–146 °C.

In analoger Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

| Beispiel | X | Y                                                              | W               | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>  | physik. Konst. |    |
|----------|---|----------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----|
| 4.02     | F | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                  | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |                | 5  |
| 4.03     | F | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                  | S               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |                | 10 |
| 4.04     | F | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |                |    |
| 4.05     | F | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |                | 15 |
| 4.06     | F | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                             | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |                |    |
| 4.07     | F | CH <sub>2</sub> C≡CH                                           | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |                | 20 |

## Beispiel 5.01 (Verfahren E)

## 3-Chlor-2-(4-chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol-7-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol

Man versetzt 0,2 g 2-(4-Chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol-7-yl)-1,3,4,5,6,7-hexahydro-2H-indazol-3-on mit 3 ml Phosphoroxychlorid und kocht 1 Stunde am Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird auf Eiswasser gegossen, mit Essigester extrahiert und die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat und engt ein. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie gereinigt.

Ausbeute: 0,09 g = 32% der Theorie

Fp.: 117–119 °C.

In analoger Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

| Beispiel | X | Y                                                             | physik. Konst. |    |
|----------|---|---------------------------------------------------------------|----------------|----|
| 5.02     | F | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                 |                | 35 |
| 5.03     | F | CH <sub>2</sub> C≡CH                                          |                | 40 |
| 5.04     | F | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                | 45 |

## Herstellung des Ausgangsmaterials:

## 4-Chlor-6-fluor-7-hydrazino-2-methylthiobenzthiazol

Man löst 3 g 7-Amino-4-chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol in 28 ml konzentrierter Salzsäure und rührt 30 Minuten bei Raumtemperatur. Es wird auf –5°C gekühlt und sehr langsam eine Lösung von 1,0 g Natriumnitrit in 2,5 ml Wasser zugetropft. Man rührt 1 Stunde nach und kühlt auf –15°C. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 5,9 g Zinn(II)chlorid in 4 ml konzentrierter Salzsäure so zugetropft, daß –8°C nicht überschritten werden. Es wird 1 Stunde nachgeführt, mit Natronlauge unter starker Kühlung alkalisch gestellt und mit Dichlormethan extrahiert. Man trocknet über Magnesiumsulfat und engt ein.

Ausbeute: 1,3 g = 40% der Theorie

NMR: 300 MHz in CDCl<sub>3</sub>, δ (1H) 7.15 11 Hz, s br (1H) 5.77, s br (2H) 3.87, s (3H) 2.80.

## 2-(4-Chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol-7-yl)-1,3,4,5,6,7-hexahydro-2H-indazol-3-on

Man versetzt 0,6 g 4-Chlor-6-fluor-7-hydrazino-2-methylthiobenzthiazol gelöst in 3 ml Eisessig mit 0,4 g Ethyl-2-cyclohexanoncarboxylat und kocht 2 Stunden am Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird etwas Diisopropylether zugegeben und die ausgefallenen Kristalle abgesaugt.

Ausbeute: 0,28 g = 33% der Theorie.

## Beispiel 6.01 (Verfahren G)

## 3-(4-Chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol-7-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on



Man löst 1,4 g 4-Chlor-6-fluor-2-methylthio-7-[N-(2,2-dimethylpropanoyl)-hydrazino]-benzthiazol in 8 ml einer 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol und kocht 8 Stunden bei 100 °C. Nach dem Abkühlen wird das Toluol im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Man schüttelt mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt ein. Der Rückstand wird aus Isopropanol/  
 5 Diisopropylether umkristallisiert.  
 Ausbeute: 0,98 g = 65% der Theorie.

#### Herstellung des Ausgangsmaterials:

10 4-Chlor-6-fluor-2-methylthio-7-[N-(2,2-dimethylpropanoyl)-hydrazino]-benzthiazol

Man löst 4,8 g 4-Chlor-6-fluor-7-hydrazino-2-methylthiobenzthiazol in 38 ml Toluol und gibt 2,6 ml Triethylamin zu. Nun werden langsam 2,4 ml Pivaloylchlorid zugetropft und 2 Stunden bei Raumtemperatur nachgeführt. Man versetzt mit Essigester und wäscht anschließend mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser,  
 15 trocknet über Magnesiumsulfat und engt ein. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie gereinigt.  
 Ausbeute: 2,5 g = 39% der Theorie.

#### Beispiel 7.01 (Verfahren F)

20 2-(4-Chlor-6-fluor-2-methylthiobenzthiazol-7-yl)-2,3,5,6,7,8-hexahydro-1,2,4-triazol[4,3-a]pyridin-3-on

4,5 g 4-Chlor-6-fluor-7-hydrazino-2-methylthiobenzthiazol werden in 40 ml Xylol gelöst, 2,8 g 1-Ethoxycarbonyl-2-piperidon und 1,0 g Phosphorpentoxid zugefügt und das Gemisch 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 100 ml Eiswasser gegeben und die organische Phase abgetrennt.  
 25 Die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie gereinigt.  
 Ausbeute: 0,8 g = 13% der Theorie.

Die folgenden Beispiele erläutern die Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen:

30 Anwendungsbeispiel A

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit den aufgeführten Verbindungen in einer Aufwandmenge von 0,03 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindungen wurden zu diesem Zweck als Emulsion mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigten 2 Wochen  
 35 nach der Behandlung die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe Kulturpflanzenselektivität in Weizen (TRZAX) bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsbeispiel zeigte nicht die gleichhohe Wirksamkeit.

40

45

50

55

60

65

# DE 42 41 658 A1

|                                |                       |                           |                            |                                 |                       |                       |                            |                       |                                 |                       |    |
|--------------------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|----|
| Erfindungsgemäße<br>Verbindung | T<br>R<br>Z<br>A<br>X | A<br>B<br>U<br>T<br>H     | G<br>A<br>L<br>A<br>S<br>S | I<br>P<br>O<br>T<br>C<br>S<br>H | M<br>A<br>O<br>S<br>H | P<br>O<br>S<br>S<br>X | S<br>E<br>B<br>E<br>S<br>X | S<br>O<br>L<br>S<br>S | V<br>E<br>R<br>P<br>E<br>S<br>E | V<br>I<br>O<br>S<br>S |    |
| 1.01                           | 0                     | 4                         | 3                          | 4                               | 3                     | 3                     | 4                          | 4                     | 3                               | 4                     | 10 |
| 1.03                           | 1                     | 4                         | 3                          | 3                               | 3                     | 3                     | 3                          | 4                     | 4                               | 3                     |    |
| 1.10                           | 1                     | 4                         | 3                          | 3                               | 3                     | 3                     | 3                          | 3                     | 3                               | 2                     |    |
| 1.02                           | 1                     | 4                         | 3                          | 3                               | 3                     | 3                     | 3                          | 3                     | 3                               | 3                     | 15 |
| 4.01                           | 0                     | 4                         | 3                          | 3                               | 3                     | 3                     | 3                          | 4                     | 3                               | 3                     |    |
| 5.01                           | 1                     | 4                         | 3                          | 3                               | 3                     | 3                     | 3                          | 4                     | 3                               | 3                     |    |
| 1.22                           | 0                     | 4                         | 3                          | 3                               | 3                     | 1                     | 4                          | 4                     | 1                               | 3                     | 20 |
| Unbehandelt                    | 0                     | 0                         | 0                          | 0                               | 0                     | 0                     | 0                          | 0                     | 0                               | 0                     | 25 |
| <u>Vergleichsmittel</u>        |                       |                           |                            |                                 |                       |                       |                            |                       |                                 |                       |    |
| Oxadiazon                      | 1                     | 4                         | 1                          | 3                               | 1                     | 1                     | 3                          | 4                     | 2                               | 3                     | 30 |
| <u>BAYER-Code</u>              |                       |                           |                            |                                 |                       |                       |                            |                       |                                 |                       |    |
| TRZAX = Triticum aestivum      | SEBEX = Sesbania      | 0 = keine Schädigung      |                            |                                 |                       |                       |                            |                       |                                 |                       |    |
| ABUTH = Abutilon theophrasti   | SOLSS = Solanum sp.   | 1 = 1 - 24 % Schädigung   |                            |                                 |                       |                       |                            |                       |                                 |                       | 35 |
| GALAP = Galium aparine         | VERPE = Veronica      | 2 = 25 - 74 % Schädigung  |                            |                                 |                       |                       |                            |                       |                                 |                       |    |
| IPOSS = Ipomoea purpurea       | VIOSS = Viola sp.     | 3 = 75 - 89 % Schädigung  |                            |                                 |                       |                       |                            |                       |                                 |                       |    |
| MATCH = Matricaria chamomilla  |                       | 4 = 90 - 100 % Schädigung |                            |                                 |                       |                       |                            |                       |                                 |                       | 40 |
| POLSS = Polygonum sp.          |                       |                           |                            |                                 |                       |                       |                            |                       |                                 |                       |    |

## Anwendungsbeispiel B

Im Gewächshaus wurde die in der Tabelle aufgeführte Verbindung mit der angegebenen Aufwandmenge appliziert. Hierzu wurde der Wirkstoff auf die Wasseroberfläche pipetiert. Als Testpflanzen wurden ORYSA, CYPDI und MOOVA im Voraufbau sowie im 1.-3. Blattstadium eingesetzt.

| Erfindungsgemäße<br>Verbindung | Wasserapplikation<br>kg AS/ha | O | C | M |
|--------------------------------|-------------------------------|---|---|---|
|                                |                               | R | Y | O |
|                                |                               | Y | P | O |
|                                |                               | S | D | V |
|                                |                               | A | I | A |
| 1.01                           | 0.25                          | 0 | 4 | 4 |
| Unbehandelt                    |                               | 0 | 0 | 0 |

AS = Aktivsubstanz

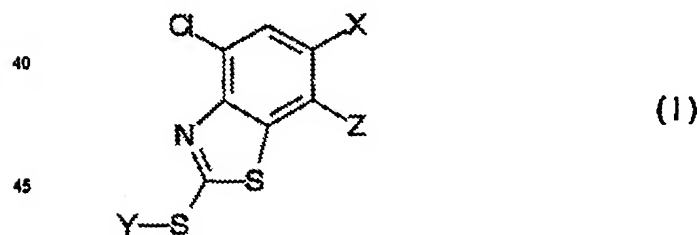
#### BAYER-Code

|       |                             |                         |
|-------|-----------------------------|-------------------------|
| ORYSA | <i>Oryza sativa</i>         | 0 = keine Schädigung    |
| CYPDI | <i>Cyperus diformis</i>     | 1 = schwache Schädigung |
| MOOVA | <i>Monochoria vaginalis</i> | 2 = mittlere Schädigung |
|       |                             | 3 = starke Schädigung   |
|       |                             | 4 = total vernichtet.   |

Wie die Tabelle zeigt, ist die erfindungsgemäße Verbindung stark wirksam gegen CYPDI und MOOVA und gleichzeitig selektiv zu Wasserreis.

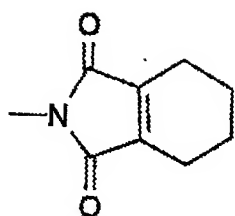
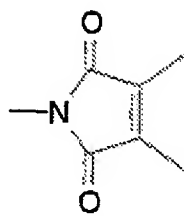
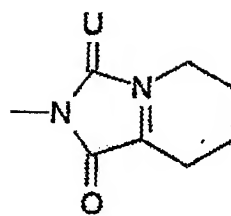
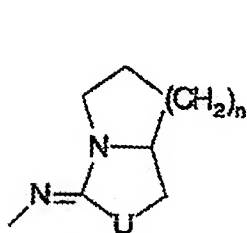
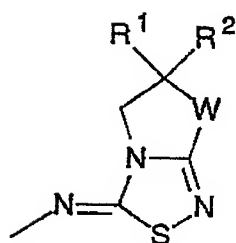
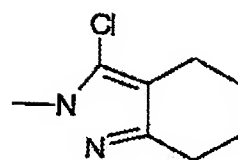
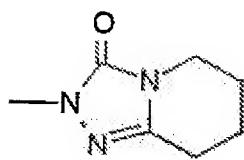
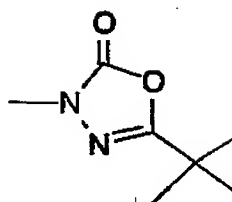
#### Patentansprüche

##### 1. Substituierte 2-Thiobenzthiazole der allgemeinen Formel I

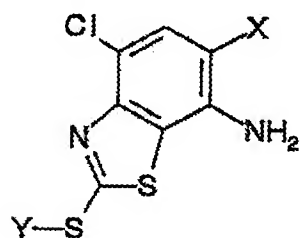


in der

X ein Wasserstoffatom, ein Fluoratom oder ein Chloratom,  
Y Wasserstoff, einen C<sub>1-6</sub>-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>1-6</sub>-Alkylrest, einen C<sub>3-6</sub>-Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3-6</sub>-Cycloalkylrest, einen C<sub>2-6</sub>-Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>2-6</sub>-Alkenylrest, einen C<sub>3-6</sub>-Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3-6</sub>-Alkynylrest, einen Cyano-C<sub>1-3</sub>-alkylrest, einen Carboxy-C<sub>1-3</sub>-alkylrest, einen Aminocarboxy-C<sub>1-3</sub>-alkylrest, einen (C<sub>1-8</sub>-Alkoxy)-carbonyl-C<sub>1-3</sub>-alkylrest, einen (C<sub>1-6</sub>-Cycloalkoxy)-carbonyl-C<sub>1-3</sub>-alkylrest, einen (C<sub>1-4</sub>-Alkyl)-aminocarbonyl-C<sub>1-3</sub>-alkylrest, einen Di-(C<sub>1-4</sub>-alkyl)-aminocarbonyl-C<sub>1-3</sub>-alkylrest, einen Phenylrest, einen Benzylrest oder einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1-4</sub>-alkyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, Halogen-C<sub>1-4</sub>-alkoxy, C<sub>1-4</sub>-Alkylthio, Halogen-C<sub>1-4</sub>-alkylthio, Cyano oder Nitro substituierten Phenyl- oder Benzylrest,  
Z eine der Gruppen Z<sub>1</sub> bis Z<sub>8</sub>

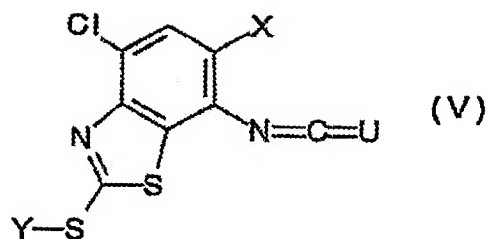
Z<sub>1</sub>Z<sub>2</sub>Z<sub>3</sub>Z<sub>4</sub>Z<sub>5</sub>Z<sub>6</sub>Z<sub>7</sub>Z<sub>8</sub>

in der  
 U ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom,  
 n 1 oder 2,  
 W eine Methylengruppe oder ein Schwefelatom und  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten.  
 2. Substituierte 2-Thio-7-amino-4-chlor-benzthiazole der Formel II,



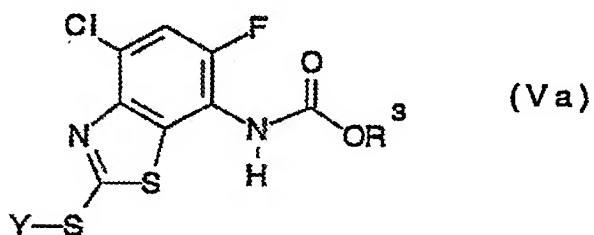
(II)

wobei X und y die in Formel I angegebenen Bedeutungen haben.  
 3. Substituierte 2-Thio-4-chlor-7-iso(thio)cyanato-benzthiazole der Formel V,



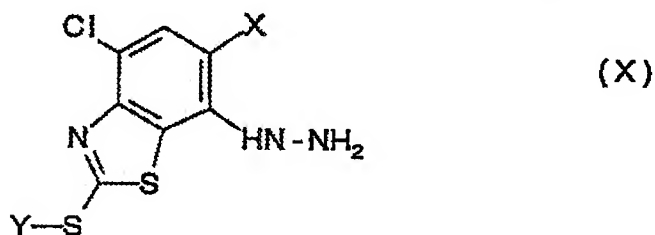
wobei X, Y und U die in der Formel I angegebenen Bedeutungen haben.

4. Substituierte 2-Thio-4-chlor-6-fluor-7-C<sub>1-4</sub>-alkoxycarbonylamino-benzthiazole der Formel Va,



wobei Y und R<sup>3</sup> die in der Formel I angegebene Bedeutungen haben.

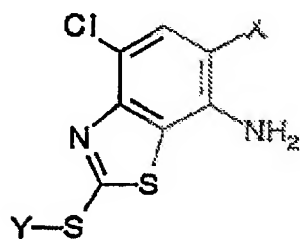
5. Substituierte 2-Thio-4-chlor-7-hydrazino-benzthiazole der Formel X,



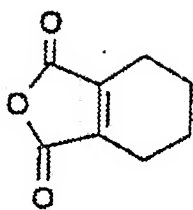
wobei X und Y die in Formel I angegebenen Bedeutungen haben.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man

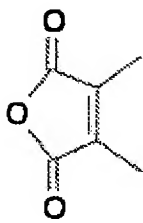
A) falls Z für Z<sub>1</sub> oder Z<sub>2</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel II,



mit Verbindungen der Formeln III oder IV,

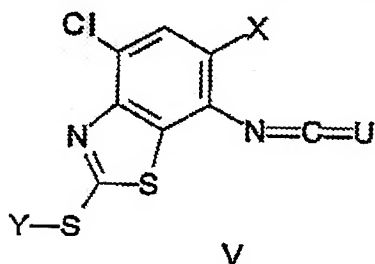


I

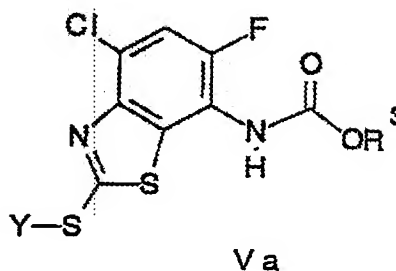


V

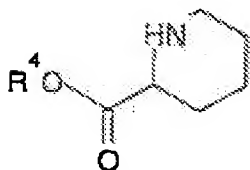
umsetzt,

B) falls Z für Z<sub>3</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel V oder Va,

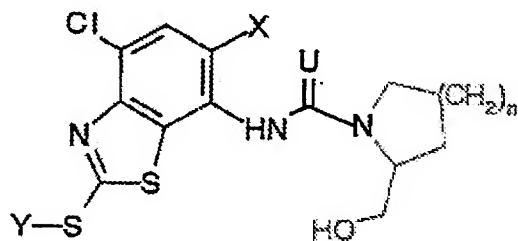
V



Va

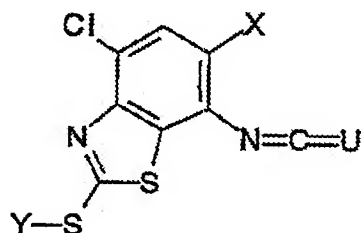
in der R<sup>3</sup> für einen C<sub>1-4</sub>-Alkylrest oder den Phenylrest steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VI,

VI

in der R<sup>4</sup> für ein Wasserstoffatom oder einen C<sub>1-4</sub>-Alkylrest steht, umsetzt,  
C) falls Z für Z<sub>4</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel VII,

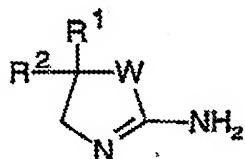
VII

cyclisiert,

D) falls Z für Z<sub>5</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel V,

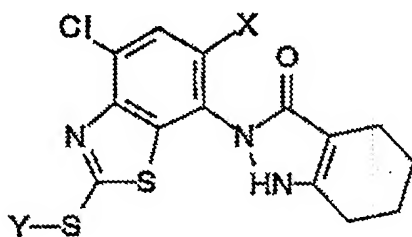
V

in der U für Schwefel steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VIII,



V

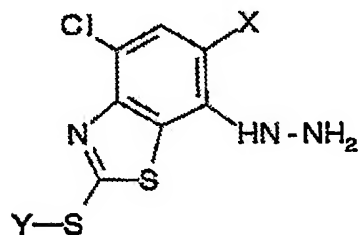
in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl und W eine Methylengruppe oder ein Schwefelatom bedeuten, umgesetzt, und in Gegenwart eines Oxidationsmittels zum Thiazolring cyclisiert,  
E) falls Z für Z<sub>6</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel IX,



X

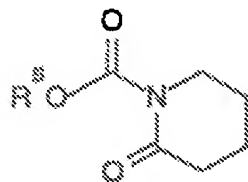
mit einem Phosphorhalogenid, Phosphoroxyhalogenid, Phosgen, Thionylchlorid oder Oxalylchlorid umgesetzt,

F) falls Z für Z<sub>7</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel X,



X

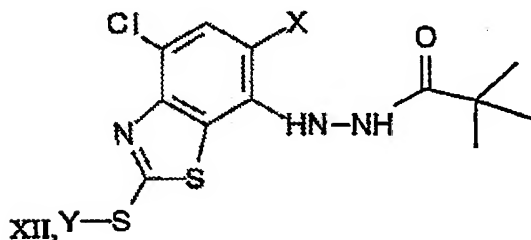
mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XI,



XI

in der R<sup>5</sup> für einen C<sub>1-4</sub>-Alkylrest steht, in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von Phosphor-pentoxid umgesetzt,

G) falls Z für Z<sub>8</sub> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel



XII

- mit Phosgen, Thiophosgen oder einem seiner reaktiven funktionellen Derivate zur Reaktion bringt.
7. Mittel mit herbizider Wirkung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung gemäß Anspruch 1.
8. Mittel mit herbizider Wirkung gemäß Anspruch 3 in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen.
9. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung monokotyler und dikotyler Unkrautarten in landwirtschaftlichen Hauptkulturen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



- Leerseite -